

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000200782  
PUBLICATION DATE : 18-07-00

APPLICATION DATE : 12-10-99  
APPLICATION NUMBER : 11289941

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : TSUNODA SHIGERU;

INT.CL. : H01L 21/31 C23C 16/44 H01L 21/3065 H01L 21/304 // H01L 21/285 H01L 27/108  
H01L 21/8242

TITLE : CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR MANUFACTURING DEVICE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning method for removing a reactive byproduct effectively in a CVC system, in which a film of Ru or RuO<sub>2</sub> is formed, and an etching processing system.

SOLUTION: In a cleaning method, an oxide gas of oxygen atoms or O<sub>3</sub> as an etching gas for cleaning the inside of a processing system is used to remove a reactive byproduct containing Ru deposited or stuck to the inside thereof in a cleaning step. The cleaning is carried out in a short time at a temperature of 25 to 250°C with O<sub>3</sub> density of 5% or above. By using the etching gas mentioned above, the cleaning is carried out without damaging the manufacturing system. As another oxide gas, an oxygen halide gas or an N<sub>2</sub>O gas may be available. In this way, an availability factor of the processing system can be increased, and a decrease in yield caused by contamination can be prevented.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-200782  
(P2000-200782A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	B
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	J
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/304	6 4 5 Z
21/304	6 4 5	21/285	C
// H 0 1 L 21/285		21/302	F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-289941	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成11年10月12日(1999.10.12)	(72)発明者	鈴木 美和子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株 式会社日立製作所生産技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10-304139	(72)発明者	荒井 利行 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株 式会社日立製作所生産技術研究所内
(32)優先日	平成10年10月26日(1998.10.26)	(72)発明者	角田 茂 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株 式会社日立製作所生産技術研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	100068504 弁理士 小川 勝男 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体製造装置のクリーニング方法

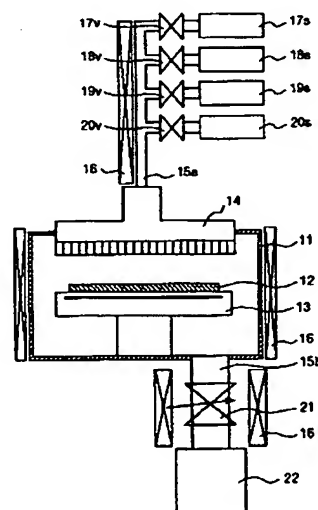
## (57)【要約】

【課題】RuもしくはRuO<sub>2</sub>を成膜するCVD装置及び加工するエッチング装置の反応副生成物を効率良く除去し得るクリーニング方法を実現する。

【解決手段】装置内を清浄化するエッチングガスとして例えばO原子、O<sub>3</sub>等の酸化ガスを用いることにより装置内に堆積または付着したRuを含む反応副生成物の除去クリーニングを可能とする。また、クリーニングを温度25〜250℃、そしてO<sub>3</sub>濃度5%以上で行うことにより、短時間でクリーニングを行うことを可能とする。更に、上記エッチングガスを用いることにより装置にダメージを与えずにクリーニングを行うことを可能とする。酸化ガスとしては、他にハロゲン化酸素やN<sub>2</sub>Oも使用できる。

【効果】装置の稼働率を向上させ、更に異物の発生による製造歩留まりの低下を抑止する。

図 1



11…SUS製チャンバ 12…ウエハ 13…セラミックス熱ヒーター  
14…SUS製ガスシャワーヘッド 15a…ガス供給 15b…排気配管  
16…配管加熱ヒーター 17a…バルブ 17b…Ru(DPM)<sub>2</sub>供給器  
18a…バルブ 18b…O<sub>2</sub>供給器 19a…バルブ 19b…N<sub>2</sub>供給器  
20a…バルブ 20b…O<sub>3</sub>供給器 21…ニングタンスバルブ  
22…排気装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】RuもしくはRuO<sub>2</sub>を基板上に成膜するCVD装置のクリーニング方法、もしくは成膜されたRuもしくはRuO<sub>2</sub>をエッチングしてパターン形成を行うエッチング装置のクリーニング方法を含む半導体製造装置のクリーニング方法であって、前記いずれかの装置の少なくとも反応容器内壁に堆積または付着したRuを含む反応生成物を除去するに際して、前記反応生成物にO<sub>3</sub>、ハロゲン化酸素、N<sub>2</sub>O及びO原子の群から選ばれる少なくとも1種の酸化ガスを25～250℃で接触、反応させて除去するクリーニング工程を有して成る半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項2】前記クリーニング工程を、70～200℃で行う工程として成る請求項1記載の半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項3】前記クリーニング工程を、O<sub>3</sub>濃度5%以上の雰囲気で行う工程として成る請求項1もしくは2記載の半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項4】前記クリーニング工程の酸化ガスに、フッ素、塩素、臭素、フッ化塩素、フッ化水素、塩化水素及び臭化水素の群から選ばれる少なくとも1種の反応促進ガスを添加して成る請求項1乃至3のいずれか一つに記載の半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項5】CVD装置によりウエハ上にRuもしくはRuO<sub>2</sub>を成膜する工程と、成膜後にCVD装置の少なくとも反応容器内に堆積または付着したRuを含む反応生成物を除去するクリーニング工程とを有する半導体装置の製造方法であって、前記クリーニング工程を、請求項1乃至4のいずれか一つに記載の半導体製造装置のクリーニング方法のクリーニング工程で構成して成る半導体装置の製造方法。

【請求項6】ウエハ上に成膜されたRuもしくはRuO<sub>2</sub>にレジストマスクを形成し、これをプラズマエッチング装置によりエッチングして回路パターンを形成する工程と、回路パターンを形成した後にプラズマエッチング装置の少なくとも反応容器内に堆積または付着したRuを含む反応生成物を除去するクリーニング工程とを有する半導体装置の製造方法であって、前記クリーニング工程を、請求項1乃至4のいずれか一つに記載の半導体製造装置のクリーニング方法のクリーニング工程で構成して成る半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の製造に導電材料膜としてRuあるいはRuO<sub>2</sub>を成膜するCVD装置、もしくは成膜された導電材料膜をパターン形成するエッチング装置等の半導体製造装置のクリーニング方法に係り、特にこれら装置の少なくとも反応容器内壁に堆積または付着したRuの反応生成物を、反応容器内壁にダメージを与えることなくかつ簡易に除去す

るに好適な半導体製造装置のクリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】デバイスの高集積化に伴い、DRAM等のメモリセルを有する素子は、コンデンサの電気容量を確保すべく益々複雑な立体構造を有するようになった。このため製造工程数は増え、薄膜形成・加工マージンはより狭くなり、これらが製造コストの増大・歩留まりの低下を招いていた。そこで、コンデンサの蓄積容量を増大させるための絶縁膜として、従来のSiON膜よりも誘電率の高い材料を用い、構造を簡略化することが必須であった。

【0003】現在、この種の高誘電率材料としては、例えばBaSrTiO<sub>3</sub>といった多元系酸化物が検討されている。この高誘電率材料を成膜する時には、酸素雰囲気中で約600℃という高温プロセスを用いるため、コンデンサを構成する容量下部電極の材料として従来と同じSiを用いることができず、酸化されにくい材料あるいは酸化されても導電性を有する材料を選択する必要がある。

【0004】この条件を満たす電極材料として、Ru、RuO<sub>2</sub>がある。これらの電極材料を形成する方法として、物理蒸着に対し基板への薄膜の付きまわり性が良く、高純度かつ結晶性の優れた薄膜が得られるCVD（化学気相成長）法が適すると考えられている。

【0005】RuあるいはRuO<sub>2</sub>の薄膜形成方法としては例えば特開平6-283438号公報、特開平9-246214号公報に記載のように、特定の有機系原料ガスを用いてMO-CVDにより成膜する方法が検討されている。

【0006】一般的にCVD装置は、成膜反応を行うリアクタ（反応容器）、リアクタに原料ガスを供給するガス供給器、ガス供給器とリアクタとを結ぶガス供給配管、リアクタから反応ガスを排気する排気装置、リアクタと排気装置とを結ぶ排気配管等から構成される。

【0007】CVD装置で成膜反応を繰り返すと、リアクタ内壁、排気配管内壁等に成膜反応の副生成物が堆積または付着する。従来は、この副生成物の除去方法として、CVD装置を分解し、各種の酸を主成分とする薬液により副生成物をエッチング除去し、洗浄・乾燥させ組み立てるといった全掃作業を行っていた。そのため、これらが装置の稼働率を低下させるという問題があった。

【0008】そこで、W、Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの従来材料を成膜するCVD装置に関しては、例えば特開平1-92385号公報、特開平4-155827号公報、特開平4-181734号公報、特開平7-78808号公報等に記載のようにClF<sub>3</sub>、NF<sub>3</sub>等のハロゲン系ガスを熱あるいはプラズマを用いて反応副生成物と反応させ、蒸気圧の高い物質を生成し排気することにより、装置を分解することなく反応容器内壁および配管内壁に堆

積または付着した成膜反応副生成物を除去する装置クリーニング方法が検討された。しかし、新規電極材料であるRuあるいはRuO<sub>2</sub>のCVD装置については、まだクリーニング方法に関する検討が行われていないのが現状である。

【0009】一方、RuあるいはRuO<sub>2</sub>のエッチング方法に関しては、例えば特開平8-78396号公報に記載のようにO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマにより加工できると報告されている。また、オゾンガスを用いても同様にエッチングが可能であると報告されている。しかし、CVD装置と同様の問題点として、エッチング装置もエッチング反応を繰り返すとリアクタ内壁に反応副生成物が堆積または付着することが挙げられる。

【0010】従来では、有機系残留物を生成するプラズマ反応容器に関し、例えば特開平6-53193号公報に記載のようにO<sub>3</sub>プラズマを用いてプラズマ反応容器の炭素系ポリマーを除去する方法が検討されているが、新規な無機材料であるRuあるいはRuO<sub>2</sub>のエッチング装置については、まだクリーニング方法に関する検討が行われていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記従来の問題点を解消することにより、RuあるいはRuO<sub>2</sub>を成膜もしくはエッチングするCVD装置もしくはエッチング装置の反応容器内壁に堆積もしくは付着したRuを含む反応副生成物をダメージを与えることなく除去できる改良された半導体製造装置のクリーニング方法を提供することにある。これによつて、装置の稼働率を向上させ、更にパーティクルの発生による製造歩留まりの低下を抑止することにある。

【0012】また、本発明の目的は、高速クリーニングが可能となる条件を用いて短時間でクリーニングを行うことにより装置のスループットを向上させるクリーニング方法を提供することにある。

【0013】更に、本発明の目的は、装置の腐食を発生させないRuあるいはRuO<sub>2</sub>-CVD装置及びエッチング装置のクリーニング方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、RuもしくはRuO<sub>2</sub>を基板上に成膜するCVD装置のクリーニング方法、もしくは成膜されたRuもしくはRuO<sub>2</sub>をエッチングしてパターン形成を行うエッチング装置のクリーニング方法を含む半導体製造装置のクリーニング方法であつて、前記いずれかの装置の少なくとも反応容器内壁に堆積または付着したRuを含む反応生成物を除去するに際して、前記反応生成物にO<sub>3</sub>、ハロゲン化酸素、N<sub>2</sub>O及びO原子の群から選ばれる少なくとも1種の酸化ガスを25～250℃で接触、反応させて除去するクリーニング工程を有して成る半導体製造装置のクリーニ

ング方法により、達成される。

【0015】Ruを含む反応生成物を除去するに際して、上記処理温度は除去速度に大きく影響する。25℃より低い、もしくは250℃より高い場合には、除去速度（エッチングレート）が著しく低下し好ましくない。処理温度25～250℃であれば、O<sub>3</sub>濃度5%下で少なくとも5nm/minのエッチングレートは得られる。

【0016】そして、本発明のより好ましい処理温度70～200℃では、少なくとも50nm/minのエッチングレートが、さらに好ましい150℃付近では100nm/min程度のエッチングレートが得られる。また、上記酸化ガスに、フッ素、塩素、臭素、フッ化塩素、フッ化水素、塩化水素及び臭化水素の群から選ばれる少なくとも1種のガスを添加することは、好ましくエッチングレートの向上に寄与し反応促進させるものである。添加量は酸化ガスに対して例えば20%以下、5～15%程度が好ましい。

【0017】上記酸化ガスとして要求される条件は、反応容器内壁に堆積または付着したRuを含む反応生成物と容易に反応し、これによって生じた新たな反応生成物を反応容器外に容易に排出できることであり、この条件を満たすものとして本発明では、O<sub>3</sub>、ハロゲン化酸素、N<sub>2</sub>O及びO原子の群から選ばれる少なくとも1種を選択したものである。

【0018】ハロゲン化酸素としては、フッ化酸素、酸化塩素、酸化臭素及び酸化ヨウ素の少なくとも1種が挙げられる。また、O原子としては、クリーニング対象の反応容器の手前、もしくは反応容器内で例えばO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>O等の酸素原子含有ガスを紫外線あるいはプラズマで励起してO原子を生成させたものが挙げられる。

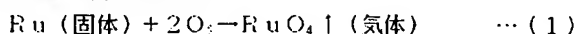
【0019】また、本発明のクリーニング工程においては、実用的な処理能力を考慮すると、例えばO<sub>3</sub>については濃度5%以上の雰囲気で行うのが好ましい。

【0020】Ruは融点約2450℃、沸点約3700℃であり蒸気圧が低く、RuO<sub>2</sub>も同様に蒸気圧が低い。これに対し、RuO<sub>4</sub>は融点25.4℃、沸点40℃と蒸気圧が高い。したがって、RuあるいはRuO<sub>2</sub>-CVD装置もしくはエッチング装置内に付着したRu、RuO<sub>2</sub>膜を化学反応によりRuO<sub>4</sub>とすれば、容易に蒸発し排気されるため装置のクリーニングが可能である。

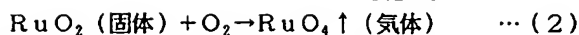
【0021】以下、RuあるいはRuO<sub>2</sub>と、O<sub>2</sub>、O原子、及びO<sub>3</sub>の各々を反応させる場合を例に、これらの反応機構を具体的に説明する。RuあるいはRuO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の反応を考えると、それぞれ次式(1)、(2)となる。

【0022】

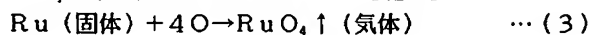
【化1】



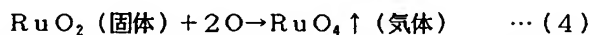
【0023】



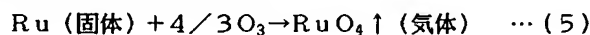
各反応の標準状態におけるギブスの自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を考えると、式 (1) では  $\Delta G$  が  $-140 \text{ kJ/mol}$ 、式 (2) では  $\Delta G$  が  $101.77 \text{ kJ/mol}$  となる。よって、平衡状態は、Ru が  $\text{RuO}_4$  となる反応は進むが、 $\text{RuO}_2$  が  $\text{RuO}_4$  となる反応はほとんど



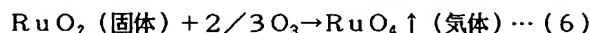
【0026】



各反応の標準状態におけるギブスの自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、式 (3) では  $-1067 \text{ kJ/mol}$ 、式 (4) では  $-361.79 \text{ kJ/mol}$  である。よって、Ru は式 (1) の  $\text{O}_2$  よりも式 (3) の O 原子と反応した方が  $\text{RuO}_4$  を生成し易く、また、 $\text{RuO}_2$  の場合も式 (2) の  $\text{O}_2$  よりも式 (4) の O 原子と反応させた



【0029】



各反応の標準状態におけるギブスの自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、式 (5) では  $-357.3 \text{ kJ/mol}$ 、式 (6) では  $-6.9 \text{ kJ/mol}$  である。よって、式 (3)、式 (4) の O 原子よりは反応し難いが  $\text{RuO}_4$  は生成される。また、 $\text{O}_3$  は  $\text{O}_2$  と O 原子に分解され易いため、O 原子による反応も起こると考えられる。

【0030】以上より、Ru もしくは  $\text{RuO}_2$  から  $\text{RuO}_4$  を生成させる場合には、O 原子もしくは  $\text{O}_3$  と反応させることが有効であることが理解できよう。

【0031】また、ここではハロゲン化酸素と反応容器内壁に堆積または付着した Ru を含む反応生成物との反応機構については特に説明していないが、ハロゲン化酸素が反応容器内壁に接触したとき、ハロゲン化酸素が分解して酸素 (O) 原子を生成するので、先に説明した O 原子の場合と同様に考えればよい。

【0032】本発明は、CVD 装置もしくはエッチング装置のリアクタ内壁、排気配管内壁、部品に堆積または付着した反応生成物を定期的に除去するため、上記清浄化用の O 原子や  $\text{O}_3$  等の酸化ガスを装置内に供給し、蒸気圧の高い  $\text{RuO}_4$  を生成させることにより、装置の稼働率を向上させ、更にパーティクルの発生による製造歩留まりの低下を抑止することを可能とする。

【0033】更に、本発明の上記酸化ガスを用いた反応において、 $25 \sim 250^\circ\text{C}$  で反応させることにより、更には  $\text{O}_3$  濃度を 5% 以上で反応させることにより、短時間にクリーニングしスループットを向上させることを可能とする。

【0034】また、本発明の上記酸化ガスは、装置の金属部分表面に薄く、蒸気圧の低い酸化膜のみしか生成させないため、腐食を発生させずにクリーニングを行うことを可能とする。

【化2】

進まない。

【0024】一方、O の反応では、次式 (3)、(4) となる。

【0025】

【化3】

【化4】

方が  $\text{RuO}_4$  を容易に生成することができる。

【0027】更に、 $\text{O}_3$  の反応では、次式 (5)、(6) となる。

【0028】

【化5】

【化6】

【0035】

【発明の実施の形態】図面にしたがって本発明の実施の形態の概略を説明する。図1は  $\text{RuO}_2$  の成膜用 CVD 装置の断面概略図であり、この装置を用いてウエハ12上に CVD により  $\text{RuO}_2$  薄膜を形成した。成膜後の装置内のクリーニングは、 $\text{O}_3$  供給器20sから、 $\text{O}_3$  ガスを装置 (チャンバ11) 内にガスシャワーヘッド14を介して噴出させ、コンダクタンスバルブ21により成膜時と同様に排気量を調整して行った。

【0036】図3は Ru のプラズマエッチング装置の概略断面図であり、この装置を用いてウエハ12上に形成された Ru 薄膜に周知のパターン形成方法にしたがって回路パターンを形成した。エッチングによるパターン形成後の装置内のクリーニングは、 $\text{O}_3$  供給器40sからバルブ40vを開いて  $\text{O}_3$  ガスをガス供給配管36を通して装置 (ベルジャー31) 内に噴出させ、コンダクタンスバルブ41によりエッチング時と同様に排気量を調整して行った。

【0037】この例では酸化ガスを  $\text{O}_3$  としたものであり、処理温度は  $25 \sim 250^\circ\text{C}$ 、望ましくは  $70 \sim 200^\circ\text{C}$  で行うことにより、そして好ましい  $\text{O}_3$  濃度 5% 以上で行うことにより、処理速度 (エッチングレート) が速くなり、スループットを向上させることができる。

【0038】以下、実施例により本発明の半導体製造装置の具体的なクリーニング方法について説明する。

【0039】

【実施例】〈実施例1〉本発明の第1の実施例である枚葉処理型の Ru 成膜用 CVD 装置を図1により説明する。

(1) 装置構成

この CVD 装置は、成膜反応を行うリアクタ部は SUS

製チャンバ11と、ウエハ12と、ウエハを加熱するためのセラミックス製ヒーター13と、反応ガスをウエハ上に均一に供給させるSUS製ガスシャワーヘッド14からなる。成膜原料ガスとクリーニングガスを供給・排気する配管15とチャンバ11は、反応生成物が吸着するのを防止するためヒーター16より加熱されている。

【0040】チャンバ11には、ガス供給配管15aおよびバルブ17v、18v、19v、20vを介して成膜原料ガスとなるRu(EtCp)<sub>2</sub>〔ただし、EtCpはエチルシクロペンタジエニル(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)の略称〕をガス化して供給する供給器17s、O<sub>2</sub>供給器18s、N<sub>2</sub>供給器19s、クリーニングガス供給器であるO<sub>3</sub>供給器20sが接続されている。

【0041】また、排気配管15bを介してチャンバ11内部の圧力を制御するためのコンダクタンスバルブ21および排気装置22が接続されている。

【0042】この装置は、ウエハ12を載置したヒーター13によりウエハを約200℃～750℃まで加熱して成膜するコールドウォール型の装置である。しかしながら成膜原料ガスの蒸気圧が低いと、原料ガスが装置内壁に凝縮することのないよう、チャンバ壁や配管等もヒーター16により約150℃程度に加熱している。よって、ウエハ以外の部分も高温となり、原料ガスの分解反応によりRuを含有した不要な反応副生成物が生じ、これらがチャンバ内壁等に多量に付着する。

【0043】また、ウエハの温度分布を均一化するため、ヒーターサイズをウエハサイズよりも大きくし、熱の逃げが大きいウエハ周辺部への熱投入量を増やしている。よって、ヒーター13の周辺部にもRuが成膜される。繰り返し成膜を重ねていく内に、これらの付着物や不要成膜は、剥がれやガス流れによる巻上がりにより異物となり、ショートや断線などの不良を引き起こす。

【0044】一方、O<sub>3</sub>は、常温程度の熱でRuと反応し、蒸気圧の低いRuO<sub>4</sub>を生成する。また、O<sub>3</sub>はCを含んだ原料ガスとも反応し、RuO<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oを生成する。

【0045】以上より、上記付着物や不要成膜を、O<sub>3</sub>ガスを流すだけで簡易に除去できるはずである。そこで、O<sub>3</sub>クリーニングによるCVD装置稼働率の向上及び異物低減を下記の方法で試みた。

【0046】(2) O<sub>3</sub>によるクリーニングの事前検討  
クリーニングを上記装置で行う前に、クリーニング条件を決定するための指針を得るため、RuのO<sub>3</sub>によるエッチング反応についてその温度依存性と圧力依存性を調べた。実験温度範囲は20℃～400℃、圧力範囲は全圧10～200 Torr、O<sub>3</sub>濃度は1%～30%とした。

【0047】実験は上記CVD装置を用いて行い、比エッチング物であるRu膜サンプルは上記CVD装置で成膜したウエハを用いた。Ru膜サンプルをCVDチャン

バ内でO<sub>3</sub>ガスに曝し、前後の膜厚変化を蛍光X線のピーク強度より算出した。

【0048】図2にエッチングレートの温度依存性を示す。エッチングレートは150℃付近で極大となり、150℃よりも低温部、高温部はそれぞれレートが低くなった。図2より、温度が25℃～250℃であれば5 nm/min以上、さらに好ましい70～200℃であれば50 nm/min以上のレートでRuはO<sub>3</sub>によりエッチングできることがわかった。なお、温度依存性を測定した時の圧力は全圧100 Torr、O<sub>3</sub>濃度は5%とした。

【0049】次に、エッチングレートの圧力依存性を図3に示す。圧力は全圧が100 Torr付近までは圧力の上昇と共にレートも上昇するが、100 Torr以上ではエッチングレートがほとんど変化しない。なお、圧力依存性を測定した時の温度はレートが極大値を持つ150℃とし、O<sub>3</sub>濃度は5%とした。

【0050】また、エッチングレートのO<sub>3</sub>濃度依存性を図4に示す。O<sub>3</sub>濃度は20%付近までは濃度の上昇と共にレートも上昇するが、20%以上ではエッチングレートがほとんど変化せず飽和する傾向を示した。なお、濃度依存性を測定した時の温度はレートが極大値を持つ150℃とし、圧力は全圧100 Torrとした。

【0051】クリーニング時間は、装置のスループットを考慮しなければならない。1台(2チャンバ)当たりのスループットを300枚/日とすると、1チャンバのスループットは150枚/日となり、1lot(25枚)は4hr以内で処理しなければならない。成膜に要する時間を除くと、チャンバ内プリコートを含めたクリーニングは約60分以内で終了させる必要がある。

【0052】必要なエッチングレートは成膜するRuの膜厚に依存するが、最低限必要なエッチングレートを例えば50 nm/min以上とすると、このレートを得るためには、図2～4よりクリーニング温度を70℃～200℃にしなければならない。また、O<sub>3</sub>濃度は5%以上にするのが望ましい。以下、事前検討結果を踏まえ、成膜及びクリーニングを行った結果を示す。

【0053】(3) Ruの成膜方法

まず、成膜作業として以下のことを行った。チャンバ内を真空にした状態でウエハ12をヒーター13の上に載置し、ヒーターを320℃に加熱し、ウエハが熱平衡状態に達するまで待つ。この時のチャンバ壁、配管温度は150℃である。その後、バルブ17v、19vを開け、Ru(EtCp)<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>ガスをそれぞれ流して0.1 μmの成膜を行った。この時所要の圧力になるようコンダクタンスバルブ21により排気量を制御した。

【0054】(4) O<sub>3</sub>によるクリーニング方法

成膜後にウエハ12を引き出し、チャンバ内を排気した。通常、累積膜厚3 μm以上に達すると異物が多発する。このため、1LOTであるウエハ25枚分の成膜毎

に次の手順で $O_3$ クリーニングを実施した。

【0055】 $O_3$ クリーニングの事前検討により、温度が $200^\circ C$ 以上の部分ではエッチングレートが非常に低く、スルーホットの低下を招くことがわかっている。Ru膜の成膜温度は $300^\circ C$ であり、成膜時と同じヒーター温度でクリーニングを行うと、最も付着・堆積物の多い部分がクリーニングにより除去され難くなってしまふ。よって、クリーニングの前にヒーター温度を $150^\circ C$ まで下げた。

【0056】このヒーター温度の上げ下げに伴う時間は30分であり、クリーニング全体を60分以内で行うとすると、エッチングレートは約 $100\text{ nm/min}$ 以上程度必要となる。よって、 $O_3$ 濃度を10%とした。なお、成膜時の配管温度はエッチングレートの高い $150^\circ C$ であるため、成膜時と同じ温度でクリーニングを行った。

【0057】バルブ20vを開き、 $O_3$ 供給器20sより $O_3$ ガスを供給し、成膜時と同様、コンダクタンスバルブにより排気量を調整した。クリーニングの終点は、排気配管にQMSのサンプリングポートを取り付け、図5に示すようなクリーニング中に発生する反応生成ガスのイオン強度の経時変化を測定することによって確認した。

【0058】具体的には、 $RuO_4$ のイオン強度が減少して変化が少なくなったところを終点とした。ガスクリーニングを10分間実施した所で終点となったので、若干のオーバーエッチングを含めて12分で $O_3$ 供給を止めた。

【0059】また、質量分析装置〔QMS: Quadrupole Mass Spectrometryの略〕の測定では $CO_2$ も観測された。これは、原料ガスに含まれているCが残留し、その残留Cが $O_3$ と反応したため生成したと考えられる。よって、 $O_3$ ガスによるクリーニングにより、完全に熱分解されていない原料ガスの残留物も除去できることがわかる。

【0060】この成膜、クリーニングの一連の作業工程を20LOT (ウエハ25枚/1LOT) 分繰り返し行い、その間の異物数の推移を測定した。その結果を図6に示す。図6より1LOT内で成膜を重ねて行くにつれ、異物数が大きくなることがわかる。しかしながら、 $O_3$ クリーニングを実施することにより異物を低減でき、長期的に異物の発生を抑制できることがわかる。

【0061】また、1LOT毎にチャンバ内がクリーニングされるため、Ruの成膜レートの変動も少なかった。更に、20回の $O_3$ ガスクリーニング後に装置の金属部表面を目視観察した結果、腐食等が見られなかったことより、装置ダメージを発生させないクリーニングが可能であることがわかる。

【0062】本実施例によれば、 $O_3$ ガスクリーニングにより異物低減を可能とし、歩留まり向上を図ることが

できる。

【0063】また、本実施例によれば、クリーニング条件を適正化することにより短時間でクリーニングを行うことができ、装置稼働率を向上させることができる。更に金属部品を腐食させないため、長期に亘り安定に装置を稼働させることができる。

【0064】本実施例では、クリーニングガスとして $O_3$ を用いたが、チャンバ手前またはチャンバ内で $O_2$ や $N_2O$ を紫外線あるいはプラズマにより励起しO原子を生成させたものをクリーニングガスとして用いても同様の効果が得られる。

【0065】なお、本実施例では成膜原料ガスとして $Ru(EtCp)_2$ を用いたが、 $Ru(DPM)_3$ 〔ただし、DPMはDipivaloylmethanato ( $C_{11}H_{19}O_2$ ) の略称〕を用いてRuあるいは $RuO_2$ を成膜する場合でも本クリーニング法により同様の効果が得られる。

【0066】〈実施例2〉次に、本発明の第2の実施例であるRuのエッチング装置を図7により説明する。すなわち、この装置を使用して予めウエハ12上に形成したRu膜に、レジストマスクを設けてプラズマエッチングにより、回路パターンを形成するものである。

【0067】(1) 装置構成

エッチング反応を行うリアクタ部は石英製のベルジャー31、SUS製フランジ32、ウエハ12、ウエハ設置電極33からなる。ウエハ設置電極33は静電吸着機構、ウエハ温度の制御機構を備えている。

【0068】また、プラズマ放電を行うためにソレノイドコイル34と2.45GHzのマイクロ波発振器35とを設けている。フランジ32には、ガス供給配管36およびバルブ37v、38v、39v、40vを介してエッチングガスである $O_2$ 供給器37s、 $Cl_2$ 供給器38s、 $N_2$ 供給器39s、クリーニング用ガスである $O_3$ 供給器40sが接続されている。

【0069】また、フランジには排気配管を介してチャンバ内部の圧力を制御するためのコンダクタンスバルブ41および排気装置42を接続されている。

【0070】上記エッチング装置を用いて繰り返しエッチングを行うと、被エッチング膜あるいはレジスト膜とエッチングガスとの反応により副生成物が発生し、それがチャンバ内に付着・堆積する。これらは、剥がれ・ガスによる巻上りにより異物となる。そこで、 $O_3$ クリーニングによるエッチング装置の異物低減及び稼働率の向上を試みた。

【0071】(2) Ru膜のエッチング (パターン形成)

まず、エッチング作業として以下のことを行った。チャンバ内を真空にした状態で、Ru膜上にレジストがパターンニングされたウエハ12を電極33の上に載置し、ウエハを $20^\circ C$ に調節する。その後、バルブ37v、38v、39vを開け、 $O_2$ 、 $Cl_2$ 、 $N_2$ ガスを流すと同時



にプラズマをたて、エッチングを行った。この時、所望の圧力になるようコンダクタンスバルブ41により排気量を制御した。エッチング後にウエハ12を引き出し、チャンバ内を排気した。

【0072】通常、2LOTのエッチングを行うと異物が多発する。このため、2LOTであるウエハ50枚分のエッチング毎に次の手順でO<sub>3</sub>クリーニングを実施した。

【0073】(3) O<sub>3</sub>によるクリーニング方法  
クリーニング時はウエハ設置電極33の温度を成膜時と同じとし、バルブ40vを開き、O<sub>3</sub>供給器40sよりO<sub>3</sub>ガスを供給し、コンダクタンスバルブ42により排気量を調整した。このガスクリーニングを15分間実施した。このエッチング、クリーニングの一連の工程を40LOT分繰り返し行い、その間の異物数の推移を測定した。

【0074】その結果を図8に示す。図8からO<sub>3</sub>ガスクリーニングをすることにより異物数を低いレベルに保つことができることがわかる。また、O<sub>3</sub>ガスクリーニングはプラズマをたてる部分以外のガスを流すことができる全ての部分をクリーニングできるため、クリーニング効果が高い。更に、20回のO<sub>3</sub>ガスクリーニング後に装置の金属部表面を目視観察した結果、腐食等が見られなかったことより、装置ダメージを発生させないクリーニングが可能である。

【0075】本実施例によれば、O<sub>3</sub>ガスクリーニングにより異物低減を可能とし、歩留まり向上を図ることができる。また本実施例によれば、短時間でクリーニングを行うことができるため、装置稼働率を向上させることができる。更に金属部品を腐食させないため、長期に亘り安定に装置を稼働させることができる。

【0076】本実施例ではクリーニングガスとしてO<sub>3</sub>を用いたが、チャンバ内でO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>Oプラズマにより励起し生成したO原子によりクリーニングを行っても同様の効果が得られる。

【0077】〈実施例3〉実施例1及び2のO<sub>3</sub>ガスの代わりに、フッ化酸素、酸化塩素、酸化臭素及び酸化ヨウ素の少なくとも1種のハロゲン化酸素を酸化ガスとして用いて行った。図1(実施例1)のクリーニングガス供給器であるO<sub>3</sub>供給器20sからハロゲン化酸素を、そして図7(実施例2)のクリーニング用ガスであるO<sub>3</sub>供給器40sからもハロゲン化酸素を、それぞれ供給して実施例1及び2と同様の方法で装置内のクリーニング処理を行った。

【0078】いずれの場合もハロゲン化酸素の濃度は5~10%とし、圧力は100 Torr (13.3 kPa)とした。その結果、実施例1及び2の場合と同程度の効果が得られた。

【0079】〈実施例4〉また、上記実施例1~3の酸化ガスに、それぞれフッ素、塩素、臭素、フッ化塩素、

フッ化水素、塩化水素及び臭化水素の群から選ばれる少なくとも1種のガスを、酸化ガスに対して5~15%添加したところ、添加しない場合よりも数%エッチングレートが向上し、更に短時間でクリーニングを行うことができ、稼働率を向上させた。

【0080】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、RuもしくはRuO<sub>2</sub>-CVD装置およびエッチング装置の稼働率を向上させ、かつ異物の発生による製造歩留まりの低下を抑止することを可能とする。

【0081】また、短時間でRuもしくはRuO<sub>2</sub>-CVD装置およびエッチング装置のクリーニングを行うことを可能とする。更に、装置ダメージを与えずにクリーニングを行うことを可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例であるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の第3の実施例であるエッチングレートの温度依存性を示す図である。

【図3】本発明の第3の実施例であるエッチングレートの圧力依存性を示す図である。

【図4】本発明の第3の実施例であるエッチングレートのO<sub>3</sub>濃度依存性を示す図である。

【図5】本発明の第3の実施例であるQMSによるクリーニング中の反応分析結果を示す図である。

【図6】本発明の第1の実施例であるCVD装置の異物数推移を示す図である。

【図7】本発明の第2の実施例であるエッチング装置の構造を示す断面図である。

【図8】本発明の第2の実施例であるエッチング装置の異物推移を示す図である。

【符号の説明】

- 11... SUS製チャンバ
- 12... ウエハ
- 13... セラミックス製ヒーター
- 14... SUS製ガスシャワーヘッド
- 15a... ガス供給
- 15b... 排気配管
- 16... 配管加熱ヒーター
- 17v... バルブ
- 17s... Ru (DPM)<sub>3</sub>供給器
- 18v... バルブ
- 18s... O<sub>2</sub>供給器
- 19v... バルブ
- 19s... N<sub>2</sub>供給器
- 20v... バルブ
- 20s... O<sub>3</sub>供給器
- 21... コンダクタンスバルブ
- 22... 排気装置

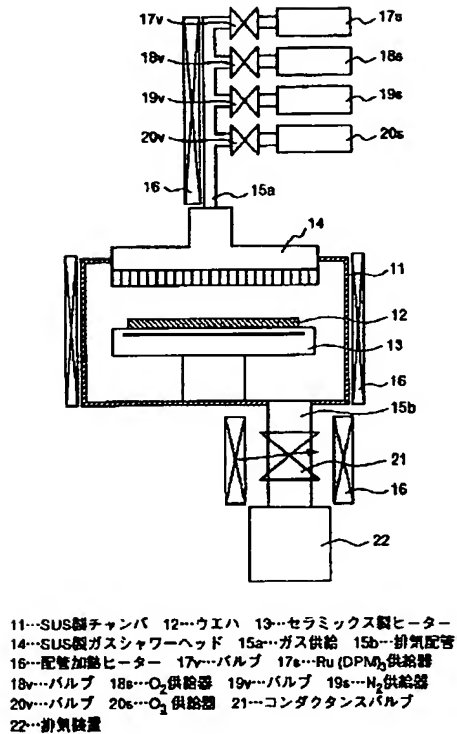


- 31...石英製ベルジャー
- 32...SUS製フランジ
- 33...ウエハ設置電極
- 34...ソレノイドコイル
- 35...マイクロ波発振器
- 36...ガス供給配管
- 37v...バルブ
- 37s...O<sub>2</sub>供給器

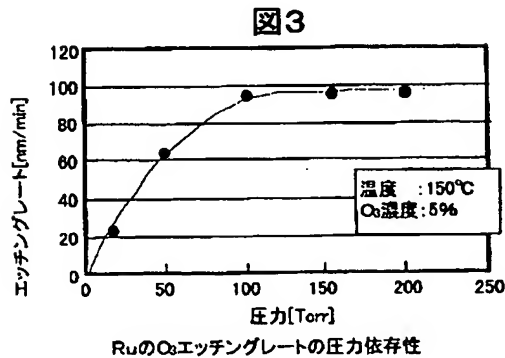
- 38v...バルブ
- 38s...C I<sub>2</sub>供給器
- 39v...バルブ
- 39s...N<sub>2</sub>供給器
- 40v...バルブ
- 40s...O<sub>3</sub>供給器
- 41...コンダクタンスバルブ
- 42...排気装置。

【図1】

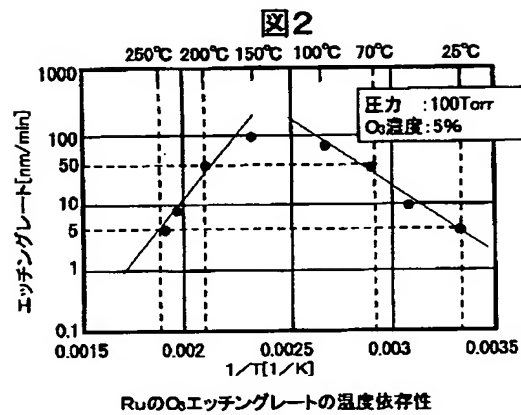
図 1



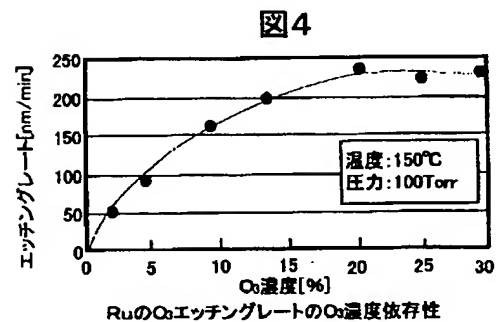
【図3】



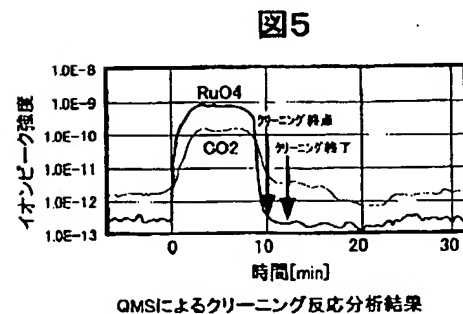
【図2】



【図4】

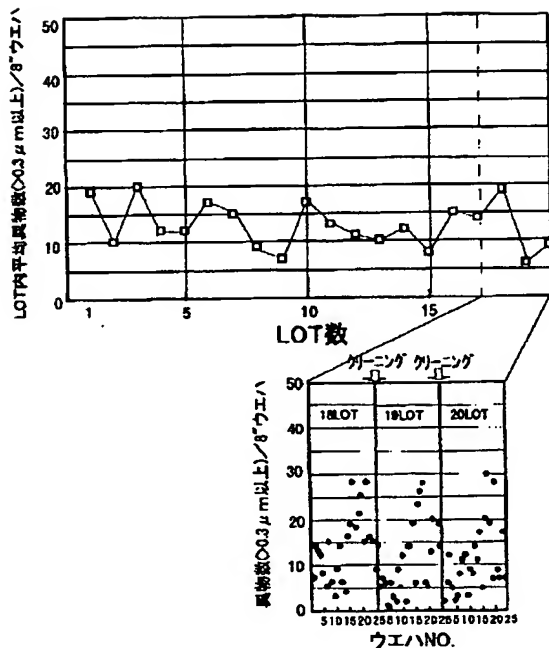


【図5】



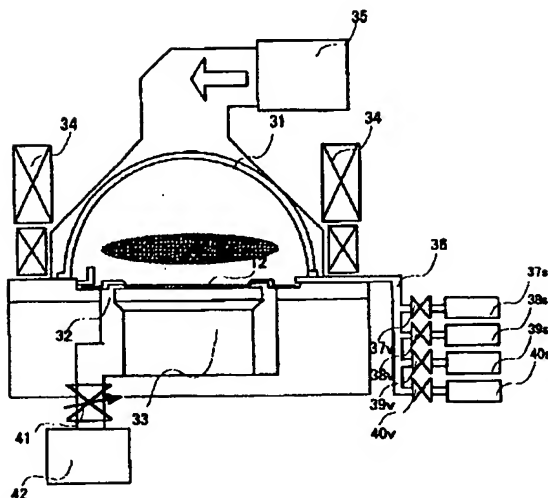
【図6】

図6



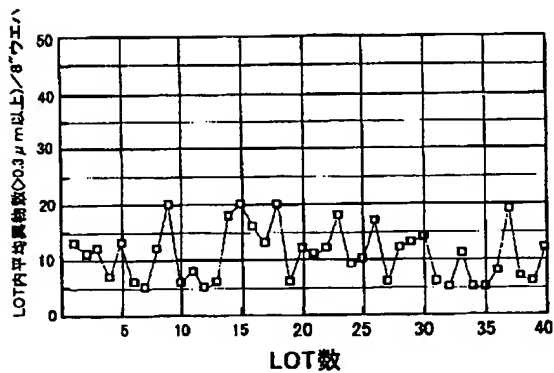
【図7】

図7



【図8】

図8



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 27/108  
21/8242

識別記号

FI  
H01L 21/302  
27/10

テ-マ-ド (参考)

N  
651